

PCT

世界知的所有権

国際事務

特許協力条約に基づいて公



WO 9605238A1

(51) 国際特許分類6 C08G 18/32, 18/64, C08J 9/00	A1	(11) 国際公開番号 WO96/05238 (43) 国際公開日 1996年2月22日 (22.02.96)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00613 (22) 国際出願日 1995年3月30日 (30.03.95) (30) 優先権データ 特願平6/214289 1994年8月17日 (17.08.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国(JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 株式会社 トロピカルテクノセンター (TROPICAL TECHNOLOGY CENTER LIMITED.)(JP/JP) 〒904-22 沖縄県具志川市字州崎5-1 Okinawa, (JP) (72) 発明者：および (75) 発明者／出願人 (米国についてののみ) 畠山兵衛(HATAKEYAMA, Hyoe)[JP/JP] 廣瀬重雄(HIROSE, Shigeo)[JP/JP] 〒305 茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院 物質工学工業 技術研究所内 Ibaraki, (JP)	小橋川健(KOBASHIGAWA, Ken)[JP/JP] 渡嘉敷唯章(TOKASHIKI, Tadaaki)[JP/JP] 〒904-22 沖縄県具志川市字州崎5-1 株式会社 トロピカルテクノセンター内 Okinawa, (JP) (74) 代理人 弁理士 小野信夫(ONO, Nobuo) 〒101 東京都千代田区神田佐久間町3-22 神田SKビル6階 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, GB, US. 添付公開書類 国際調査報告書	
(54) Title : FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME		
(54) 発明の名称 軟質ポリウレタンフォームおよびその製造法		
(57) Abstract A flexible polyurethane foam produced by the reaction of an isocyanate compound with (a) molasses and (b) a polyol component having an average molecular weight of 600 to 6,000; a process for producing the foam; and a molasses/polyol composition to be used for producing a biodegradable flexible polyurethane foam. This foam has a flexibility similar to that of conventional flexible polyurethane foams in spite of the incorporation of molasses therein and is so excellent in biodegradability that it can be rapidly degraded in the natural environment. Since this foam has properties similar to those of conventional flexible polyurethane foams and can be spontaneously biodegraded after the use, it can be widely used not only as agricultural and horticultural materials but also in household and industrial fields.		

(57) 要約

次の二成分 (a) および (b)

(a) 糖蜜、

(b) 平均分子量が600~6000のポリオール成分

をイソシアネート化合物と反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームおよびその製造法、ならびに、このポリウレタンフォーム調製のために使用される生分解性軟質ポリウレタンフォーム用糖蜜ポリオール組成物が開示されている。

本発明のポリウレタンフォームは、糖蜜を配合しながら従来の軟質ポリウレタンフォームと同様な柔軟性を有し、生分解性にも優れており、自然界で速やかに分解するものであった。

本発明のポリウレタンフォームは、従来の軟質ポリウレタンフォームと同様な物性を有し、しかも不要になった後は自然に生分解するものとして、農産・園芸関係の資材としてはもとより、家庭用、産業用等に広く利用できるものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BF	ブルキナ・ファソ	GE	イギリス	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SR	スリナム
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイアランド	MR	モリタニア	TG	トーゴ
CA	カナダ	IT	イタリア	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	KE	ケニア	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KG	キルギスタン	MY	マレーシア	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
HN	ホンデュラス			NO	ノルウェー	US	米国

1

明 細 書

軟質ポリウレタンフォームおよびその製造法

5 技術分野

本発明は、ポリウレタンフォームおよびその製造法に関し、更に詳細には、自然環境中で微生物等により容易に分解される軟質ポリウレタンフォームおよびその製造法に関する。

10 背景技術

プラスチックは、加工の容易さ、価格、軽さ、利用しやすさ等の面から、現在、広く利用されている。

しかしながら、プラスチックは天然に存在する高分子化合物と異なり、自然界において微生物等によりほとんど分解しないため、環境汚染の原因となり、大きな社会問題となっている。

すなわち、プラスチック性の廃棄物は、土壌細菌等の作用によってもほとんど分解されないので、投棄された所に長く残存し、非常に見苦しく、また、生態環境面での問題も生じていた。

プラスチックのうち、ポリウレタンは、ポリオール成分とイソシアネート成分を反応させて調製されているが、このものも他のプラスチックと同様にほとんど生分解性がなく、しかもポリウレタンフォームは容量が大きいので、環境汚染の大きな原因となっていた。

従来より、このポリウレタンに生分解性を付与させる試みがいくつか行われている。例えば、特公昭58-56605号には、好微生物の粉末状有機質充填物を親水性ウレタンフォームに添加した親水性ウレタンフォームが、また、特開

昭63-284232号には、植物性微細繊維または植物性粉粒を、エステル基を含有するポリオールと、有機ポリイソシアネートとの反応で得られるウレタン樹脂と結合させた自然界で分解するシートや成型品が開示されている。

これらの発明においては、いずれも天然の有機質や植物繊維等の添加物の存在が必須であり、これらが生分解性に大きく寄与しているものと判断され、基本的にはポリウレタン自体の分解性でなく、添加物の分解性によると考えられる。

本発明者らは、生分解性ポリウレタンを得べく研究を重ねた結果、先にポリウレタンの原料であるポリオール成分に糖蜜を配合することにより、生分解性のポリウレタンが製造できることを見出した（特願平3-33402号）。

しかし、この技術では糖蜜がポリウレタン中でハードセグメントとして働くため、硬質のポリウレタンしか得られず、軟質ポリウレタンを必須とする用途には利用できないという問題があった。

従って、ポリウレタンフォーム等の軟質のポリウレタンについて、生分解性を付与する技術の開発が求められていた。

発明の開示

本発明者らは、上記実情に鑑み、更に研究を重ねた結果、糖蜜と組合せるポリオール成分として一定分子量のものを選択することにより、優れた性質を有する軟質ポリウレタンフォームが得られることを見だし本発明を完成した。

すなわち、本発明は次の二成分（a）および（b）

（a） 糖蜜、

（b） 平均分子量が600～6000のポリオール成分

をイソシアネート化合物と反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームおよびその製造法を提供するものである。

また、本発明の他の目的は上記ポリウレタンフォーム調製のために使用される

3

生分解性軟質ポリウレタンフォーム用糖蜜ポリオール組成物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明のポリウレタンフォームを構成する成分のうち、(a)成分の糖蜜は、サトウキビ、テンサイ等から得られるものであり、精製糖蜜、水糖蜜であってもよく、また、製糖後に得られる廃糖蜜であってもよいが、経済性の面からは廃糖蜜が有利である。

 この糖蜜は一般に17～25%程度の水分を含んでいるので、必要に応じて
10 この水分を除去し、使用する。

 また、本発明の(b)成分である、平均分子量が600～6000のポリオール成分(以下、「高分子ポリオール」という)としては、ポリエーテル系やポリエステル系のポリオールが用いられ、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンアジベート、ポリエチレンテレフタレート、
15 ポリカプロラクトン、ポリエステルポリオール(PES)等が挙げられる。

 更に、本発明に用いられるイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、脂肪族系ポリイソシアネート、脂環族系ポリイソシアネートおよび芳香族系ポリイソシアネートの他、それらの変性体等を例示することができる。

 このうち、脂肪族系ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)が挙げられ、脂環族系ポリイソシアネートとしては、
20 例えば、イソホロンジイソシアネートが挙げられる。また、芳香族系ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、
25 トリス(イソシアネートフェニル)チオホスフェート等が挙げられる。

更に、ポリイソシアネート変性体としては、例えばウレタンプレポリマー、ヘキサメチレンジイソシアネートビュレット、ヘキサメチレンジイソシアネートトリマー、イソホロンジイソシアネートトリマー等が挙げられる。

この中でも、トリレンジイソシアネート(TDI)の2,4異性体/2,6異性体の比が80/20のもの、即ちTDI-80がウレタンフォームの柔軟性と作業性の点で好ましい。

本発明の軟質ポリウレタンフォームは、前記糖蜜とポリオール成分とを混合して生分解性軟質ポリウレタン用糖蜜ポリオール組成物(以下、「糖蜜ポリオール組成物」という)とした後、常法に従って従来から公知のイソシアネート化合物と反応させて製造することができるが、以下に本発明の好ましい態様を二つ挙げ説明する。

(1) まず、第一の態様として、次の二成分(a)および(b₁)

(a) 糖蜜、

(b₁) 平均分子量が1000~6000のポリオール成分

を好ましくはアミン系触媒とスズ系触媒の存在下イソシアネート化合物と反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームを挙げることができる。

本態様における軟質ポリウレタンフォームの製造は、例えば、(a)成分である糖蜜と、(b₁)成分である高分子ポリオールとを混合し、次いでこれに好ましくはアミン系触媒およびスズ系触媒を添加後、イソシアネート化合物を加え、必要により少量の水を添加混合し、10~150℃、好ましくは20~120℃の温度で、常圧または加圧下反応させることにより行われる。

本態様においては、糖蜜中の水分を除去することなく使用することができる。

また、本態様の(b₁)成分である、平均分子量が1000~6000の高分子ポリオールとしては、ポリエーテル系やポリエステル系のポリオール、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンアジベート、

5

ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラク톤等のポリオールを用いることが好ましい。高分子ポリオールの官能基数は2価あるいは3価が好ましく、より好ましい (b₁) 成分は、平均分子量が3000~6000のものである。

本態様においては、ウレタン反応の触媒として、スズ系触媒のみを使用することもできるが、反応が速くなりすぎて好ましい物性のポリウレタンフォームを得ることができない場合もあるので、アミン系触媒およびスズ系触媒の両者を使用することがより好ましい。

ウレタン反応の触媒のうち、アミン系触媒としては、ジアザビスクロオクタン (DABCO)、N-エチルモルフォリン (NEM)、トリエチルアミン (TEA)、N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチルトリアミン (PMDETA) 10 等が、また、スズ系触媒としては、スタナスオクタエート (SO)、ジブチルチンジラウレート (DBTDL) 等が挙げられる。これらの触媒はそれぞれ1種ずつでも良いし、2種以上併用して良い。

本態様のポリウレタンフォームの製造における上記各成分の配合量は、(a) 成分が0.1~99.9重量% (以下、単に「%」で示す)、(b₁) 成分が0.1 15 ~99.9%、イソシアネート化合物が0.1~99.9%程度であり、特に、(a) 成分が10~30%、(b₁) 成分が30~60%、イソシアネート化合物が10~60%の範囲であることが好ましい。

一方、アミン系触媒およびスズ系触媒の使用量は、アミン系触媒が0.01~ 20 20%程度、スズ系触媒が0.01~20%程度であり、アミン系触媒とスズ系触媒の重量比は、10:1~1:10程度とすれば良い。

(2) 次に第二の態様として、

次の二成分 (a) および (b₂)

25 (a) 糖蜜、

(b₂) 平均分子量が600～3000の、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオールから選ばれるポリオール、
にさらに次の成分(c)、

(c) 平均分子量が200～400の、エチレングリコール、ポリエチレングリ
5 リコール、グリセリンから選ばれるポリオール(以下、「低分子ポリオール」という)、を加えて糖蜜ポリオール組成物を調製し、これをイソシアネート化合物と反応させて得られる軟質ポリウレタンフォームを挙げることができる。

本態様では、まず、(c)成分である低分子ポリオールに(a)成分である糖蜜を添加し、混合溶解させ、次いでこれに(b₂)成分である高分子ポリオール
10 を加え糖蜜ポリオール組成物を調製し、これをイソシアネート化合物と反応させて軟質ポリウレタンフォームを製造する。

(c)成分である、平均分子量が200～400の、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(PEG)、グリセリンから選ばれる低分子ポリオールは、糖蜜を溶解する作用を有するものである。この低分子ポリオールは、上記のも
15 のが好ましく、これ以外のポリオール(これ以上大きな分子量のPEGやポリプロピレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリエステルポリオール等のポリオール)では糖蜜を十分に溶解させることが困難である。

本態様においては(b₂)成分の高分子ポリオールとして、平均分子量が600～3000の、PEG、ポリプロピレングリコール(PPG)、ポリエステル
20 ポリオール(PES)から選ばれるポリオールを用いるのが好ましい。これらのポリオールは、(a)成分である糖蜜の配合により硬質となるポリウレタンに柔軟性を与え、これを軟質に代える、いわゆる可塑剤として作用するものである。

(b₂)成分のうち、PEGは平均分子量が600以上のものからポリウレタンを軟質にすることができ、分子量が1000以上から固体(室温)であるが、
25 平均分子量が3000程度まで糖蜜ポリオール組成物が変性しない温度以下の融点

を持っており、特に増粘することもないので、この範囲のもの、すなわち平均分子量が600～3000の範囲のものを利用することができる。

また、PPGの場合およびPESの場合も、それぞれPEGと同様な理由から、平均分子量1000～4000の範囲および平均分子量1000～3000のもの
5 のを利用することが好ましい。このうち、PESの例としては、ポリカプロラクトン等が挙げられる。

本態様の糖蜜ポリオール組成物におけるこれら各成分の配合量は、(a)成分が10～25重量%、(b₂)成分が35～65%、(c)成分が25～40%程度であり、特に、(a)成分が12～20%、(b₂)成分が40～60%、
10 (c)成分が28～40%の範囲であることが好ましい。

得られた糖蜜ポリオール組成物は、そのままポリウレタンのポリオール成分として使用することも可能ではあるが、よりよいポリウレタンを得るためには、この糖蜜ポリオール組成物中から糖蜜に起因する水分を除去し、水分量を0.1～15%程度まで減少させることが好ましい。すなわち、ポリオール成分と反応
15 するイソシアネート化合物は、水との反応性が高いため、ポリオール成分中の水分が多いとイソシアネート化合物と水との発泡反応が優先的に進行し、イソシアネートとポリオールのゲル化反応が十分に進行せず、セルの不均一化、セル膜の強度不足等を起こし、ポリウレタン全体の強度が低下し、また、当該反応は発熱反応であるため、ポリウレタン内部が焦げてしまい、優れた物性のポリウレタン
20 を得ることができない。

この糖蜜ポリオール組成物から水を除去する方法としては、減圧濃縮法、凍結乾燥法等が挙げられるが、このうち、40～0.01 Torr程度の減圧下、30～90℃程度の温度で水分を除去する減圧濃縮法が好ましい。

上記の如くして得られる本態様の糖蜜ポリオール組成物は、例えばこれにポリ
25 イソシアネート化合物および必要により少量の水を添加混合し、10～150℃、

好ましくは20～120℃の温度、常圧または加圧で反応させることにより、生分解性を有する軟質ポリウレタンフォームが製造される。

本態様のポリウレタンの製造に用いられる、ポリイソシアネート化合物の使用割合は、25～75%、好ましくは35～65%である。

- 5 また、ポリウレタンフォームの製造に際しては、第一の態様と同様に糖蜜ポリオール組成物に、ウレタン化反応の触媒を添加することが好ましく、このような触媒としては、スズ系やアミン系等の従来公知のものを用いることができる。

- なお、上記態様1または2において、(a)成分と(b)成分の混合物である糖蜜ポリオール組成物は、必要によりこれを遠心分離に付し、不溶物を除去する
10 こともでき、この遠心分離は、10～60℃程度の温度条件下、2,000～8,000rpm程度の回転速度で10～60分間行なえば良い。

 更に、反応には必要に応じて発火性のない有機溶剤、例えば塩化メチレン等を用いても良い。

- 上記ウレタン化反応は、これを所定形状の成形金型中で行うことにより、任意
15 の形状のポリウレタンフォーム、例えばシート状、板体状、柱状、容器状等の形状のポリウレタンフォームとすることができる。

- 本発明の糖蜜ポリオール組成物を利用して調製したポリウレタンフォームは、
ポリウレタン中でハードセグメントとして働く糖蜜の剛性が、高分子ポリオールの作用で緩和されるため、軟質ポリウレタンとなり、柔軟性を有するポリウレタ
20 ンフォームが得られる。

 そして、このポリウレタンフォームは、廃棄後土壌中等の微生物の作用により、その中に組み込まれた糖蜜成分が速やかに分解され、生分解性を示す。

- 次に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に
25 なんら制約されない。

実施例 1

糖蜜（水分含量約20%）10gを90gのポリプロピレングリコール3000（PPG3000、平均分子量3000；ジオールタイプ）中に計り取り、混合攪拌機で約1時間混合、攪拌した。得られた混合物100gに水4g、整泡剤（NUCシリコーン L-520；日本ユニカー（株）製）3.3g、スズ系触媒（ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫）0.07g及びアミン系触媒（ジアザビスクロオクタン）0.7gを加えて良く攪拌する。そこへトリレンジイソシアネート71.2gを加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さらに生成物を一晩放置してポリウレタンフォームを調製した（本発明品1）。

得られたポリウレタンフォームは、密度が 0.021 g/cm^3 、25%圧縮強度が 0.90 kPa であった。

実施例 2

各成分の配合量を表1のように代える以外は実施例1と同様にしてポリウレタンフォームを調製した（本発明品2および3）。

10

表 1

5		配 合 量 (g)	
		本 発 明 品 2	本 発 明 品 3
	糖 蜜	20	30
	PPG3000	80	70
	水	2	0
10	トリレンジイソシアネート	78.8	86.0
	整 泡 剤	3.3	3.3
	スズ系触媒	0.15	0.2
	アミン系触媒	0.75	0.8

15 本実施例で得られたポリウレタンフォームのうち、本発明品2は密度が0.017 g/cm³、25%圧縮強度が3.1 kPaであり、本発明品3は密度が0.016 g/cm³、25%圧縮強度が2.5 kPaであった。

実 施 例 3

20 糖蜜（水分含量約20%）5gを95gのポリプロピレングリコール3000（PPG3000、平均分子量3000；ジオールタイプ）中に計り取り、混合攪拌機で約1時間混合、攪拌した。得られた混合物100gに水5g、整泡剤（NUCシリコーン L-520；日本ユニカー（株）製）3.0g、スズ系触媒（ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫）1.06gを加えて良く攪拌する。そこへク
25 ルードなジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）103.4gを加えて攪

11

拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さらに生成物を一晩放置してポリウレタンフォームを調製した（本発明品4）。

得られたポリウレタンフォームは、密度が 0.02 g/cm^3 、圧縮強度が 30 kPa であった。

5

実施例 4

各成分の配合量を表2のように代える以外は実施例3と同様にしてポリウレタンフォームを調製した（本発明品5～9）。

表 2

10

15

20

	配 合 量 (g)				
	本発明品	本発明品	本発明品	本発明品	本発明品
	5	6	7	8	9
糖 蜜	10	15	20	25	30
PPG					
3000	90	85	80	75	70
水	5	4	3	2	1
クルード					
MDI	109.1	114.8	120.5	126.2	131.9
整 泡 剤	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
スズ系触媒	1.10	1.14	1.18	1.21	1.25

25

実施例 5

(1) 糖蜜ポリオール組成物の調製:

糖蜜(水分含量19.6%)20gを40gのポリエチレングリコール200
(PEG200、平均分子量200)中に計り取り、混合攪拌機で約1時間混合、
5 攪拌した。次いで、遠心分離機により20分間、8000rpmで遠心分離し、
固形物残渣を除去した。遠心分離後の上澄み液を遠心エバポレーターを用い、1
Torrの圧力で4時間減圧濃縮した。さらに、得られた溶液20gにポリプロ
ピレングリコール3000(PPG3000、平均分子量3000)を80g加
え、糖蜜ポリオール組成物100gを得た。

10 (2) ポリウレタンフォームの調製:

上記(1)で得た糖蜜ポリオール組成物100gに水2.4g、シリコン系
界面活性剤(NUCシリコン L-540;日本ユニカー(株)製)2.5g
、スズ系触媒(ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫)0.30g及びアミン系触媒(
N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジェチレントリアミン)0.50gを加えてよ
15 く攪拌する。そこへTDI-80 54gを加えて攪拌し、発泡が始まった時点
で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さらに生成物を一晩放置してポリ
ウレタンフォームを調製した(本発明品10)。

このようにして得られたポリウレタンフォームは、密度が 0.028 g/cm^3 、
25%圧縮強度が 1.40 kPa 、弾性率が 37.7 kPa であった。

20

実施例 6

各成分の配合量を表3のように代える以外は実施例5と同様にしてポリウレタ
ンフォームを調製した(本発明品11)。

25

13

表 3

	配合量 (g)	
	本発明品 11	
5	糖蜜 - PEG200	10
	PPG3000	90
	水	2.7
10	トリレンジイソシアネート	46
	整泡剤	1.0
	スズ系触媒	0.47
	アミン系触媒	0.12

15 このようにして得られたポリウレタンフォームは密度が 0.030 g/cm^3 、
25%圧縮強度が 1.58 kPa 、弾性率が 21.2 kPa であった。

実施例 7

(1) 糖蜜ポリオール組成物の調製:

20 糖蜜 (水分含量 19.6%) 20g を 40g のポリエチレングリコール 200
(PEG200、平均分子量 200) 中に計り取り、混合攪拌機で約 1 時間混合、
攪拌した。次いで、遠心分離機により、20 分間、8000 rpm で遠心分離
し、固型物残渣を除去した。遠心分離後の上澄み液を遠心エバポレーターを用
い、1 Torr の圧力で 4 時間間減圧濃縮した。更に、得られた溶液 40g に
25 ポリエチレングリコール 600 (PEG600、平均分子量 600) を 60g 加

14

え、糖蜜ポリオール組成物 100 g を得た。

(2) ポリウレタンフォームの調製：

上記(1)で得た糖蜜ポリオール組成物 100 g に水 1.0 g、シリコーン系
界面活性剤 (NUC シリコーン L-520 ; 日本ユニカー (株) 製) 1.6 g、
5 シリコーン系破泡剤 0.8 g、錫系触媒 (ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫) 2.
8 g 及びアミン系触媒 (N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリア
ミン) 2.8 g を加えて良く攪拌する。そこへクルードMDI 49 g を加えて
攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さら
に生成物を一晩放置してポリウレタンフォームを調製した。

10 このようにして得られたポリウレタンフォームはセルが連通化した軟質フォー
ムであり、その密度は、 0.14 g/cm^3 であった。

実施例 8

(1) 糖蜜ポリオール組成物の調製：

15 糖蜜 (水分含量 19.6%) 20 g を 40 g の PEG 200 中に計り取り、混
合攪拌機で約 1 時間混合、攪拌した。次いで、遠心分離機により、20 分間、
8000 rpm で遠心分離し、固型物残渣を除去した。遠心分離後の上澄み液
を遠心エバポレーターを用い、1 Torr の圧力で 4 時間減圧濃縮した。更に、
得られた溶液 50 g に PEG 600 を 50 g 加え、糖蜜ポリオール組成物 10
20 0 g を得た。

(2) ポリウレタンフォームの調製：

上記(1)で得た糖蜜ポリオール組成物 50 g にシリコーン系界面活性剤 (N
UC シリコーン L-520 ; 日本ユニカー (株) 製) 25 g、錫系触媒 (ジラ
ウリン酸ジ-n-ブチル錫) 0.15 g 及びアミン系触媒 1.15 g (N,N,N',
25 N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン) を加えて良く攪拌する。そこ

15

ヘクルードMDIとHDIの等量混合物を71.5g加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さらに生成物を一晩放置してポリウレタンフォームを調製した（本発明品12）。

5 実施例 9

（1）糖蜜ポリオール組成物の調製：

糖蜜（水分含量19.6%）20gを40gのPEG200中に計り取り、混合攪拌機で約1時間混合、攪拌した。次いで、遠心分離機により、20分間、8000rpm遠心分離し、固型物残渣を除去した。遠心分離後の上澄み液を
10 遠心エバポレーターを用い、1Torrの圧力で4時間減圧濃縮した。更に、得られた溶液50gにポリプロピレングリコール3000（PPG3000、平均分子量3000）を50g加え、糖蜜ポリオール組成物100gを得た。

（2）ポリウレタンフォームの調製：

上記（1）で得た糖蜜ポリオール組成物50gに、水10g、シリコーン系
15 界面活性剤（NUCシリコーンL-520；日本ユニカー（株）製）2.5g、シリコーン系破泡剤2.5g、錫系触媒（ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫）0.4g及びアミン系触媒（N,N,N',N'',N'''-ペンタメチルジェチレントリアミン）0.4gを加えて良く攪拌する。そこへクルードMDI227g加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さら
20 に生成物を一晩放置してポリウレタンフォームを調製した（本発明品13）。

このようにして得られたポリウレタンフォームは、セルが連通化した軟質フォームであり、その密度は、0.018g/cm³であった。

比較例 1

25 （1）糖蜜ポリオール組成物の調製：

16

糖蜜（水分含量19.6%）20gを40gのPEG200中に計り取り、混合攪拌機で約1時間混合、攪拌した。次いで、遠心分離機により20分間、8000rpmで遠心分離し、固形物残渣を除去した。遠心分離後の上澄み液を遠心エバポレーターを用い、1Torrの圧力で4時間減圧濃縮し、糖蜜ポリオール組成物60gを得た。

（2）ポリウレタンフォームの調製：

上記（1）で得た糖蜜ポリオール組成物100gに、シリコン系界面活性剤（NUCシリコン L-5420；日本ユニカー（株）製）4.3g、スズ系触媒（ジラウリン酸ジ-n-ブチル錫）0.44gを加えてよく攪拌する。そこへクルードMDI 169.2gを加えて攪拌し、発泡が始まった時点で攪拌を停止する。発泡が十分に進行した後、さらに生成物を一晩放置してポリウレタンフォームを調製した（比較品1）。

このようにして得られたポリウレタンフォームは、密度が 0.040 g/cm^3 、圧縮強度が 412.1 kPa 、弾性率が 29.2 MPa であった。

15

比較例 2および3

各成分の配合量を表4のように代える以外は比較例1と同様にしてポリウレタンフォームを調製した（比較品2および3）。

20

25

17

表 4

	配合量 (g)	
	比較品 2	比較品 3
5 糖蜜	25	29
PPG200	75	71
クルードMDI	168.2	169.3
10 整泡剤	4.3	4.3
スズ系触媒	0.86	0.86

得られたポリウレタンフォームのうち比較品2は密度が 0.034 g/cm^3 、
 圧縮強度が 230.2 kPa 、弾性率が 16.7 MPa であり、比較品3は密度が
 15 0.045 g/cm^3 、圧縮強度が 434.9 kPa 、弾性率が 32.2 MPa であ
 った。

産業上の利用可能性

本発明のポリウレタンフォームは、糖蜜を配合しながら従来の軟質ポリウレタ
 20 ンフォームと同様な柔軟性を有するものであった。また、このものは、生分解
 性にも優れており、自然界で速やかに分解するものであった。

従って、本発明のポリウレタンフォームは、従来の軟質ポリウレタンフォーム
 と同様な物性を有し、しかも不要になった後は自然に生分解するものとして、農
 産・園芸関係の資材としてはもとより、家庭用、産業用等に広く利用できるもの
 25 である。

請求の範囲

1. 次の二成分 (a) および (b)

(a) 糖蜜、

5 (b) 平均分子量が600~6000のポリオール成分

をイソシアネート化合物と反応させて得られる軟質ポリウレタンフォーム。

2. (b) 成分がポリエーテル系ポリオールまたはポリエステル系のポリオールである請求の範囲第1項記載の軟質ポリウレタンフォーム。

10

3. (b) 成分がポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンテレフタレートまたはポリカプロラクトンである請求の範囲第1項または第2項記載の軟質ポリウレタンフォーム。

15 4. (a) 成分の配合量が10~30重量%、(b) 成分の配合量が30~60重量%、イソシアネート化合物の配合量が10~60重量%である請求の範囲第1項ないし第3項の何れかの項記載の軟質ポリウレタンフォーム。

20 5. アミン系触媒とスズ系触媒の存在下反応させて得られる請求の範囲第1項ないし第4項の何れかの項記載の軟質ポリウレタンフォーム。

6. アミン系触媒を0.01~20重量%、スズ系触媒を0.01~20重量%用いる請求の範囲第5項記載の軟質ポリウレタンフォーム。

25 7. 糖蜜および平均分子量が600~6000のポリオール成分を混合し、この

混合物にアミン系触媒およびスズ系触媒を添加後、イソシアネート化合物を加えることを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造法。

8. 次の成分 (a) および (b)

5 (a) 糖蜜、

(b) 平均分子量が600～6000のポリオール成分
を含有する生分解性軟質ポリウレタンフォーム用糖蜜ポリオール組成物。

9. (b) 成分が平均分子量600～3000のポリオール成分であり、さらに
10 次の成分 (c)

(c) 平均分子量が200～400の、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンから選ばれるポリオール、
を含有する請求の範囲第8項記載の生分解性軟質ポリウレタンフォーム用糖蜜ポリオール組成物。

15

10. (a) 成分を10～25重量%、(b) 成分を35～65重量%、(c) 成分を25～40重量%含有する請求の範囲第9項記載の生分解性軟質ポリウレタン用糖蜜ポリオール組成物。

20 11. 水分を0.1～15重量%含有する請求の範囲第9項または第10項記載の生分解性軟質ポリウレタン用糖蜜ポリオール組成物。

12. 次の三成分 (a)、(b₂) および (c)

(a) 糖蜜、

25 (b₂) 平均分子量が600～3000の、ポリエチレングリコール、ポリブ

20

ロピレングリコール、ポリエステルポリオールから選ばれるポリオール

(c) 平均分子量が200~400の、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンから選ばれるポリオール、

5 含有する生分解性軟質ポリウレタン用糖蜜ポリオール組成物と、イソシアネート化合物を反応させることを特徴とする生分解性軟質ポリウレタンフォームの製造方法。

13. 請求の範囲第12項に記載の方法により製造されたポリウレタンフォーム。

10

15

20

25